

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186652
(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G08G 59/20
G02B 5/20
G03F 7/033

(21)Application number : 08-340881
(22)Date of filing : 20.12.1996

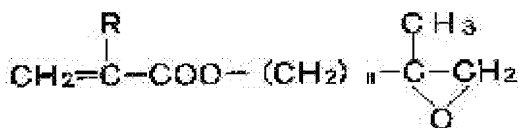
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : HARUHARA SEIJI
URUNO MICHIO
KOBAYASHI AKIHIRO

(54) RESIN COMPOSITION FOR HARDENED COATED FILM, COLOR FILTER PROTECTIVE FILM, COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT EACH USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the resin composition for the hardened coated film satisfying all the requirements of resistances to heat, chemicals, and scratching, and adhesion, coatability, transparency, and the like and further good in storage stability, and to provide the color filter protective film, the color filter, and the liquid crystal display element each using the above composition by incorporating each specified (co)polymer, compound, and functional silane coupling agent.

SOLUTION: The resin composition comprises (A)-(C) each as essential components; (A) comprises a1-a3 each as a monomer component, and a1 is a monomer unit repented by the formula and contained in an amount of 20-100weight% of the total monomer components, a2 is glycidyl acrylate in an amount of 0-50weight% of the total monomer components, and a3 is an unsaturated monomer copolymerizable with a1 and a2 and used in an amount of 0-50weight% of the total monomers, (B) is at least one kind of compound selected from polycarboxylic acids and their acid anhydrides, and (C) is the functionalsilane coupling in a (A), (B), and (C) weight proportion of 100:5-100: and 0.1-100. In the formula, R is an H atom or a lower alkyl group and (n) is an integer of 1-5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-186652

(43)公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/027
C 0 8 G 59/20
G 0 2 B 5/20
G 0 3 F 7/033

識別記号

5 1 5

1 0 1

F I

G 0 3 F 7/027

C 0 8 G 59/20

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/033

5 1 5

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-340881

(22)出願日 平成8年(1996)12月20日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 春原 聖司

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 宇留野 道生

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 小林 明洋

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子

(57)【要約】

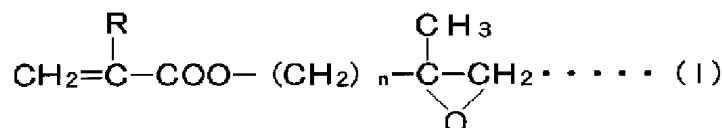
【課題】 耐熱性、耐薬品性、密着性、塗布性、透明性、耐傷性等の全ての要求特性を満足した上で、さらに保存安定性の良好な新規な硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 下記、(A)、(B)および(C)を必

須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子。

(A)：下記一般式(I)で表わされる単量体ユニットをモノマー成分として含む(共)重合体100重量部

【化1】



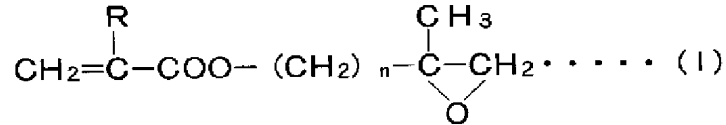
(B)：多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5～100重量部、および

(C)：官能性シランカップリング剤0.1～100重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物。

(A): 下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分として含む(共)重合体100重量部



[式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、nは1～5の整数である]

(a2): 必要に応じて用いられる、メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として0～50重量%)

(a3): 必要に応じて用いられる、(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として0～50重量%)

(B): 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5～100重量部、および

(C): 官能性シランカップリング剤0.1～100重量部

【請求項2】 前記(A)、(B)および(C)に加えて、下記(D)をさらに含有してなる請求項1記載の硬化塗膜用樹脂組成物。

(D): 下記(d1)50～90重量%をモノマー成分として含む共重合体10～200重量部

(d1): メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル

【請求項3】 前記(A)、(B)および(C)、または(A)、(B)、(C)および(D)に加えて、下記(E)をさらに含有してなる請求項1または2記載の硬化塗膜用樹脂組成物。

(E): 下記(e1)、(e2)および(e3)をモノマー成分として含む共重合体20～200重量部

(e1): N-置換マレイミド

(e2): アクリル酸および/またはメタクリル酸

(e3): 必要に応じて用いられる、(e1)および(e2)と共重合可能な不飽和単量体

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の硬化塗膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜。

【請求項5】 請求項4記載のカラーフィルタ保護膜を備えたカラーフィルタ。

【請求項6】 請求項5記載のカラーフィルタを備えた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、保存安定性の良好

(a1): 下記一般式(I)で表わされる単量体ユニット(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として20～100重量%)

【化1】

な硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カラーフィルタを内蔵したカラー液晶表示素子が種々発表されている。このカラー液晶表示素子の作製にあたっては、ガラス等の透明基板上にカラーフィルタを設け、この上にインジウムチンオキシド(ITO)等からなる無機薄膜を蒸着し、フォトリソグラフィ法によって、パターンニングして透明電極を形成した後、液晶配向膜を形成し、さらにその上に液晶を配置する方法が主流になっている。この場合、カラーフィルタには、この上にITOを蒸着して、フォトリソグラフィ法で透明電極を形成するプロセスに耐え得るだけの耐熱性、耐薬品性が備わっていないため、ITOを蒸着する前にカラーフィルタ上に保護膜を形成しておく必要がある。

【0003】 このカラーフィルタ保護膜に要求される特性としては、耐熱性、耐薬品性の他にガラス基板やカラーフィルタとの密着性、コーティング性、透明性、耐傷性、耐湿性等があげられる。

【0004】 このような要求を満たす組成物として熱硬化性樹脂、すなわちエポキシ樹脂、メラミン樹脂、および熱硬化型のグリシジル(メタ)アクリレート樹脂等が使用されている。しかしながら、これらの樹脂は主剤樹脂と硬化剤とからなる熱硬化性樹脂であるために保存安定性が悪く、一般には使用直前まで主剤溶液と硬化剤溶液を混合せずに二液に分けて保存しておく必要がある。

【0005】 そのため保管や取扱いが不便であり、混合不良等のトラブルが起りやすく、また混合後の可使用時間が短いために作業能率が低下するといった問題点があった。

【0006】 これらの問題点を解決するための手段としては、官能基濃度を低く抑えて保存安定性を改良する方法、硬化剤に潜在性硬化剤を使用する方法等があげられる。

【0007】 しかしながら官能基濃度を低く抑えると、架橋密度が低下して保護膜の耐熱性や硬度が低下してしまうといった問題がある。また、硬化剤に潜在性硬化剤を使用すると、特性と保存安定性の相反するものしか得ることができない。すなわち、保存安定性の優れているものは、一般に高温で加熱硬化する必要があるため、保

護膜の膜減りや着色が起こる傾向があり、低温で硬化できるものは、保存安定性が悪いといった傾向がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように従来から提案されている一液型のコーティング材料では、カラーフィルタ保護膜としての特性に欠点があり、またカラーフィルタ保護膜としての特性の良好な組成物で一液型または保存安定性の良好なコーティング材料はまだ得られていないのが現状である。

【0009】本発明は前記した従来の材料の欠点を解決し、耐熱性、耐薬品性、密着性、塗布性、透明性、耐傷性等の全ての要求特性を満足した上で、さらに保存安定性の良好な新規な硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示

素子を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

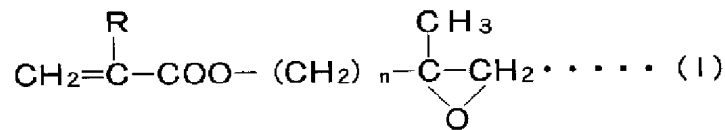
【0011】本発明は、下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物に関する。

(A): 下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分として含む(共)重合体(重合体または共重合体を意味する。以下同じ)100重量部

(a1): 下記一般式(I)で表わされる単量体ユニット(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として20~100重量%)

【0012】

【化2】



【0013】〔式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、nは1~5の整数である〕(a2): 必要に応じて用いられる、メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として0~50重量%)

(a3): 必要に応じて用いられる、(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の総量を基準として0~50重量%)

(B): 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5~100重量部、および

(C): 官能性シランカップリング剤0.1~100重量部

【0014】また、本発明は、前記(A)、(B)および(C)に加えて、下記(D)をさらに含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物に関する。

(D): 下記(d1)50~90重量%をモノマー成分として含む共重合体10~200重量部。

(d1): メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル

【0015】また、本発明は、前記(A)、(B)および(C)、または(A)、(B)、(C)および(D)に加えて、下記(E)をさらに含有してなる硬化塗膜用

樹脂組成物に関する。

(E): 下記(e1)、(e2)および(e3)をモノマー成分として含む共重合体 20~200重量部

(e1): N-置換マレイミド

(e2): アクリル酸および/またはメタクリル酸

(e3): 必要に応じて用いられる、(e1)および(e2)と共重合可能な不飽和単量体

【0016】さらに、本発明は、いずれかの前記硬化塗膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

I. 硬化塗膜用樹脂組成物

本発明の硬化塗膜用樹脂組成物は、下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有する。

1. 必須成分(A)

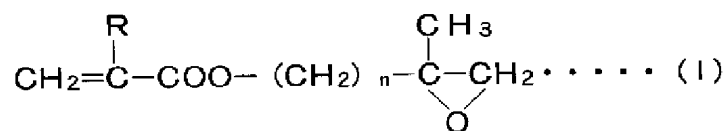
本発明における必須成分(A)は、下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分とする(共)重合体である。

(1)モノマー成分(a1)

必須成分(A)のモノマー成分(a1)は、下記一般式(I)で表わされる単量体ユニットである。

【0018】

【化3】



【0019】〔式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、nは1~5の整数である〕

この一般式(I)において、Rの低級アルキル基として

は、メチル基、エチル基、プロピル基等をあげることができる。このようなモノマー成分(a1)としては、具体的にはアクリル酸-β-メチルグリシジル、メタクリ

ル酸-β-メチルグリシジル、α-エチルアクリル酸-β-メチルグリシジル、アクリル酸-3-メチル-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3-メチル-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-4-メチル-4,5-エポキシペンチル、メタクリル酸-4-メチル-4,5-エポキシペンチル、アクリル酸-5-メチル-5,6-エポキシヘキシル、メタクリル酸-5-メチル-5,6-エポキシヘキシル等がある。これらの成分は単独で用いても2種類以上を併用しても良い。

【0020】(2)モノマー成分(a2)

必須成分(A)のモノマー成分(a2)としては、メタクリル酸グリシジルエステルまたはアクリル酸グリシジルエステルを使用する。この場合、これらを併用してもよい。耐熱性の点からはメタクリル酸グリシジルエステル単独である方が好ましい。

【0021】(3)モノマー成分(a3)

必須成分(A)のモノマー成分(a3)として、前記モノマー成分(a1)、必要に応じて用いられるモノマー成分(a2)のほかに、必要に応じて、モノマー成分(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(a3))を使用してもよい。このようなモノマー成分(a3)としては、具体的には不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、N-置換マレイミド、シアン化ビニル化合物等がある。

【0022】上記不飽和脂肪酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3(または4)-イルメチル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸イソボルニル等のアクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸芳香族エステル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3(または4)-イルメチル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸芳香族エステル；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル等があげられる。耐熱性の点

からはメタクリル酸エステルが好ましい。

【0023】芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、α-エチルスチレン等のα-置換スチレン；クロロスチレン、ビニルトルエン、トープチルスチレン等の核置換スチレン等がある。

【0024】前記N-置換マレイミドとしては、公知のものが使用できるが、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド等のN-アルキル基置換マレイミド；N-シクロヘキシルマレイミド等のN-シクロアルキル基置換マレイミド、およびN-フェニルマレイミド等のN-アリール基置換マレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することができる。

【0025】前記シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0026】(4)モノマー成分の配合割合

前記したモノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の配合割合は、これらの総量を基準として、モノマー成分(a1)を20~100重量%、必要に応じて用いられるモノマー(a2)を0~50重量%、さらに必要に応じて用いられるモノマー成分(a3)を0~50重量%の範囲内とされる。上記の範囲外では、十分な架橋密度の膜が得られないために耐熱性や耐湿性が低下し、また逆に多すぎると得られる塗膜と基板との密着性や保存安定性が不十分となる傾向がある。

【0027】(5)モノマー成分の重合

必須成分(A)は、前記モノマー成分(a1)、必要に応じてモノマー成分(a2)およびモノマー成分(a3)を配合し、(共)重合(重合または共重合を意味する。以下同じ)させることにより製造することができる。(共)重合するにあたっては、ラジカル重合やイオン重合等の公知の方法を使用できる。例えば、重合開始剤の存在下で塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の方法で製造できる。

【0028】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-トープチルペルオキシヘキサヒドロフタレート、トープチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ-トープチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾビベンゾイル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒および過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合触媒は前記モノマー成分(a1)、必要に応じて用いられるモノマー成分(a2)およびモノマー成分(a3)の総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0029】また、重合調節剤としてメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー等を分子量調節のために必要に応じて添加することができる。重合温度は、0～200℃の範囲で適宜選択するのが好ましく、特に50～120℃であるのが好ましい。

【0030】溶液重合における溶剤としては、通常のラジカル重合に使用される溶剤が使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールジアセタート、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤のうち、エステル系溶剤およびケトン系溶剤が好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。なお、硬化塗膜用樹脂組成物として用いる場合は溶剤を含有しているので、同じ溶剤を用いて溶液重合法によって重合するのが好ましいが、重合体製造後メタノール再沈法等の方法によりポリマーを単離し、他の溶剤に溶解して使用に供することも可能である。

【0031】必須成分(A)の分子量は、本発明の組成物を基体に均一な膜として塗布することができる限り特に制限はないが、通常5,000～300,000(ポリスチレン換算重量平均分子量)であり、形成する硬化塗膜の膜厚、塗布方法等の塗膜形成の目的や条件に応じて適宜選択することができる。

【0032】2. 必須成分(B)

本発明においては、必須成分(B)として多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用する。

【0033】多価カルボン酸無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水

エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物；シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリストリメリテート等のエステル基含有酸無水物を挙げることができる。また、多価カルボン酸としてはイタコン酸、マレイン酸、コハク酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0034】多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸は1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせてもよい。耐熱性の点から芳香族多価カルボン酸無水物および芳香族多価カルボン酸が好ましく、また耐熱性と溶剤に対する溶解性のバランスの点から無水トリメリット酸が特に好ましい。

【0035】本発明の組成物において、必須成分(B)の配合割合は必須成分(A)の(共)重合体100重量部に対して、5～100重量部であり、好ましくは10～50重量部である。配合割合が5重量部未満であると耐熱性が不十分となる傾向があり、100重量部を超えると耐薬品性が不十分となる傾向がある。

【0036】3. 必須成分(C)

また本発明においては、密着性の向上のために必須成分(C)成分として官能性シランカップリング剤を使用する。官能性シランカップリング剤としては、ビニル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が密着性、耐薬品性等に優れているため好ましい。これらの官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0037】前記必須成分(C)の配合割合は、必須成分(A)である(共)重合体100重量部に対して0.1～100重量部であり、好ましくは1～50重量部である。配合割合が0.1重量部未満であると密着性が不十分となる傾向があり、100重量部を超えると塗布性

や耐熱性が低下する傾向がある。

【0038】4. 成分(D)

また本発明においては成分(D)として、モノマー成分(d1)であるメタクリル酸グリシジルエステルおよび／またはアクリル酸グリシジルエステル 50～90重量%をモノマー成分として含む共重合体を用いることができる。

【0039】モノマー成分(d1)であるメタクリル酸グリシジルエステルまたはアクリル酸グリシジルエステルは、併用してもよい。耐熱性の点からはメタクリル酸グリシジルエステル単独である方が好ましい。

【0040】成分(D)の共重合体の、モノマー成分(d1)のほかのモノマー成分である、(d1)と共重合可能な不飽和単量体モノマー成分(d2)としては、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、N-置換マレイミド、シアン化ビニル化合物等があり、これらの具体例としては、必須成分(A)の共重合体のモノマー成分(a3)として例示した単量体をあげることができる。

【0041】前記したモノマー成分(d1)および(d2)の配合割合は、これらの総量を基準として、モノマー成分(d1)を50～90重量%、およびモノマー成分(d2)を50～10重量%の範囲内の割合で使用することが好ましい。モノマー成分(d1)の配合量が50重量%未満であると、得られる硬化塗膜の耐熱性が不十分となる傾向があり、90重量%を超えると密着性やコーティング性に不都合を生じる傾向がある。

【0042】成分(D)である共重合体は、前記モノマー成分(d1)、および必要に応じてモノマー成分(d2)を配合し、共重合させることにより製造することができる。この場合における重合法、使用しうる重合開始剤、重合調節剤、重合温度、溶液重合における溶媒については、必須成分(A)である共重合体の場合と同様である。

【0043】成分(D)の共重合体を組成物として用いる場合の配合割合は、必須成分(A)の共重合体100重量部に対して10～200重量部であり、好ましくは10～100重量部である。成分(D)の共重合体の配合量が200重量部を超えると保存安定性が不十分となり、10重量部未満であると、耐熱性が低下する傾向がある。

【0044】5. 成分(E)

また本発明においては成分(E)として、下記(e1)、(e2)および(e3)をモノマー成分として含む共重合体を用いることができる。

(e1): N-置換マレイミド

(e2): アクリル酸および／またはメタクリル酸

(e3): 必要に応じて用いられる、(e1)および(e2)と共重合可能な不飽和単量体

【0045】成分(E)の共重合体のモノマー成分(e

1)としては、必須成分(A)または成分(D)の共重合体のモノマー成分(a3)または(d2)としての他の共重合可能な不飽和単量体として例示したN-置換マレイミドをあげることができる。これらのうちでもN-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドが好ましい。

【0046】本発明における成分(E)である共重合体のモノマー成分(e2)としては、アクリル酸またはメタクリル酸が用いられ、これらを併用してもよい。

【0047】成分(E)の共重合体のモノマー成分として、(e1)、(e2)以外の他の共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(e3))を使用してもよい。このような不飽和単量体としては、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等があり、これらの具体例としては、必須成分(A)または成分(D)の共重合体のモノマー成分(a3)または(d2)としての他の共重合可能な不飽和単量体として例示したものを挙げることができる。

【0048】前記したモノマー成分(e1)、(e2)および(e3)の配合割合は、これらの総量を基準として、モノマー成分(e1)成分を20～70重量%、モノマー成分(e2)を5～30重量%およびモノマー成分(e3)を0～50重量%の範囲内の割合で使用することが好ましい。モノマー成分(e1)の配合割合が20重量%未満であると、得られる硬化塗膜の耐熱性が不十分となり、70重量%を超えると密着性やコーティング性に不都合を生じる傾向がある。モノマー成分(e2)の配合割合が5重量%未満であると、得られる塗膜の耐熱性、耐傷性が不十分となる傾向があり、30重量%を超えると塗布性や塗膜の耐薬品性が低下する傾向がある。他の不飽和単量体の配合割合が50重量%を超えると本発明の効果が不十分となりやすい。

【0049】成分(E)である共重合体は、前記モノマー成分(e1)、(e2)および(e3)の各単量体を配合し、共重合させることにより製造することができる。この場合における重合法、使用しうる重合開始剤、重合調節剤、重合温度、溶液重合における溶媒については、必須成分(A)または成分(D)である共重合体の場合と同様である。

【0050】成分(E)の共重合体を組成物として用いる場合の配合割合は、必須成分(A)の共重合体100重量部に対して20～200重量部であり、好ましくは20～100重量部である。成分(E)の共重合体の配合割合が20重量部未満であるか200重量部を超えると硬度や耐熱性が不十分となる傾向がある。

【0051】6. 硬化促進剤

また、本発明の組成物においては硬化促進剤を配合することもできる。硬化促進剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化に際して用いられるものをそのまま使用できる。具体的には、塩酸等の無機酸；酢酸、シュウ酸等の有機

酸；トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン類；1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール；1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；BF₃等のルイス酸またはルイス酸塩等を使用することができる。

【0052】また、硬化促進剤を用いる場合の配合割合は、必須成分(A)の共重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部であり、さらに好ましくは0.5～5重量部である。硬化促進剤の配合割合が10重量部を超えると耐湿性、耐薬品性、保存安定性が低下する傾向があり、0.1重量部未満であると硬度が不十分となる傾向がある。

【0053】また、本発明の組成物には必要に応じて、エピビス型やノボラック型等のエポキシ樹脂、界面活性剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤等を添加することもできる。

【0054】7. 塗膜の形成

本発明の組成物は、通常、溶剤に溶解して基材に塗布し、加熱硬化させることによって塗膜を形成させることができる。溶剤としては、本発明の組成物を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に制限はない。具体的には、本発明の必須成分(A)または(B)の共重合体を、溶液重合させる際の溶媒として例示した溶剤が挙げられる。これらの溶剤のうちエステル系溶剤およびケトン系溶剤が好ましく、単独または2種類以上を混合して使用することができる。

【0055】本発明の組成物を溶剤に溶解して、組成物溶液を調製する方法には特に制限はなく、全成分を同時に溶剤に溶解して組成物溶液を調製してもよく、必要に応じて各成分を適宜2つ以上の溶液としておいて、使用時にこれらの溶液を混合して組成物溶液としてもよい。このようにして組成物溶液を調製する場合の溶剤の使用量は、塗布に供せられる最終的な組成物溶液全重量のうち50～95重量%とすることが好ましい。50重量%未満では固形分濃度が高すぎて塗膜のレベリング性が低下したり、塗膜の透明性が低下したりする場合があります、一方95重量%を越える場合は固形分濃度が低すぎて、塗膜の耐薬品性等が不十分となる場合がある。

【0056】8. 塗布方法

本発明の組成物溶液を塗布する方法は特に限定されず、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の他、スクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷による塗布方法等により基材に塗布することができる。本発明の組成物の加熱硬化条件は組成物の各成分の具体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、50～300℃で0.1～10時間、好ましくは100～250℃で10分から5時間程度である。

【0057】II. カラーフィルタ保護膜

本発明の組成物により形成される硬化塗膜はガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靱で耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、透明性に優れているため、各種物品のコーティング膜として有用である。特にカラーフィルタ保護膜として、ゼラチン、グリユー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる種々のカラーフィルタの表面保護層、平坦化層として有用である。カラーフィルタ保護膜として用いる場合は加熱硬化後の膜厚が0.005～30μm、好ましくは0.1～10μm程度となるように、適宜、塗布して用いることができる。

【0058】従来の一液型のコーティング材料では、カラーフィルタ保護膜としての特性に欠点があり、またカラーフィルタ保護膜に要求される特性である耐熱性、耐薬品性の良好な組成物で一液型または保存安定性の良好なコーティング材料は得られていなかったが、ポリグリシジル(メタ)アクリレート樹脂のエポキシ基にメチル基を導入することにより、従来のポリグリシジル(メタ)アクリレート樹脂の欠点である耐アルカリ性を向上させることが可能となるとともに、保存安定性も格段に向上させることが可能となる。さらに本発明の樹脂組成物はカラーフィルタ保護膜に要求されるその他の特性である密着性、塗布性、透明性、耐傷性等をバランス良く満足させることができる。本発明のカラーフィルタ保護膜を用いて、常法によりカラーフィルタを得ることができ、また、このカラーフィルタを用いて液晶表示素子を得ることができる。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

〔製造例1〕 共重合体溶液(A-1)の合成
攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却管および滴下ロートの備わった1リットルのフラスコに、エチルセロソルブアセテート(エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)(ECA)260重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した。メタクリル酸ノルボルニル60重量部、メタクリル酸-β-メチルグリシジル140重量部、アゾビスイソブチロニトリル1.0重量部をエチルセロソルブアセテート100重量部に溶解し、前述の1リットルのフラスコに窒素気流中90℃で3時間かけて滴下した。さらに90℃で1時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部をエチルセロソルブアセテート40重量部に溶解した溶液を添加し、その後120℃に昇温して2時間保った。

【0060】得られた共重合体溶液は粘度が140センチポアズ(25℃)であり、この共重合体をHLC分析(GPCモード；カラム：日立化成工業(株)製 ゲル

バックA-120+ゲルバックA-140+ゲルバックA-150、溶離液；テトラヒドロフラン、検出器：示差屈折計）したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約41,000であった。

【0061】〔製造例2〕 共重合体溶液（A-2）の合成

製造例1において、メタクリル酸ノルボルニルの代わりにメタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0²,6〕デカン-8-イルを用いたこと以外は製造例1と全く同様に行ったところ、得られた共重合体溶液は粘度が170センチポアズ（25℃）であり、この共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約40,000であった。

【0062】〔製造例3〕 共重合体溶液（A-3）の合成

製造例1において、メタクリル酸ノルボルニル60重量部、メタクリル酸-β-メチルグリシジル70重量部、メタクリル酸グリシジル70重量部を用いたこと以外は製造例1と全く同様に行ったところ、得られた共重合体溶液は粘度が200センチポアズ（25℃）であり、この共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約40,000であった。

【0063】〔参考製造例1〕 共重合体溶液（D-1）の合成

製造例1において、メタクリル酸-β-メチルグリシジルの代わりにメタクリル酸グリシジルを用いた以外は製造例1と全く同様に行ったところ、得られた共重合体溶液は粘度が270センチポアズ（25℃）であり、この共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約40,000であった。

【0064】〔参考製造例2〕 共重合体溶液（E-1）の合成

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却管、および滴下ロートの備わった1リットルフラスコに、エチルセロソルブアセテート150重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した。N-フェニルマレイミド100重量部、メタクリル酸40重量部、アクリル酸エチル60重量部、アゾビスイソブチロニトリル3.0重量部をエチルセロソルブアセテート300重量部に溶解し、前述の1リットルフラスコに窒素気流中90℃で3時間かけて滴下した。さらに90℃で1時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部をエチルセロソルブアセテート16.7重量部に溶解した溶液を添加し、その後120℃に昇温して2時間保った。

【0065】得られた共重合体溶液は粘度が80センチポアズ（25℃）であり、この共重合樹脂をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約1

5,000であった。

【0066】〔実施例1〜7〕表1に示す配合（配合の単位は重量部である）で共重合体溶液とその他の配合物にECAを加えて室温で均一に混合、溶解させ、初期粘度が15〜20センチポアズ（25℃）の溶液を作成した。

【0067】この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピンコーターを用いてガラス板（ダウコーニング社製、7059材、無アルカリガラス）上に回転数700rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を200℃のクリーンオープン中にて1時間処理し、塗膜を硬化させた。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホール等は全く見られなかった。触針式膜厚計（日本真空技術社製；商品名；Dektak3ST）によって測定した膜厚は1.5〜2.0μmであった。

【0068】このようにして作製した塗膜について以下の試験を行った。塗膜のガラス板との密着性を調べるためにテープ剥離によるゴバン目試験（JIS-K-5400）を行った。その結果、残存数100/100であり、剥離は全く見られなかった。次に、塗膜の400nm〜800nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同一ガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は全領域で95%以上であった。

【0069】また、この塗膜をつけたガラス板をブレッシャークッカーテスト（120℃、2気圧）10時間（以下、PCT処理という）、N-メチルピロリドン中に室温で1時間浸漬（以下、NMP処理という）、5重量%水酸化ナトリウム水溶液中に室温で1時間浸漬（以下、NaOH処理という）、5重量%塩酸水溶液中に室温で1時間浸漬（以下、HCl処理という）の処理を別々に行い、各処理後で上記のゴバン目試験および光線透過率の測定を行った。これらの結果を塗膜硬化直後の試験結果と比較したところ、いずれの場合も接着性や光線透過率は良好であった。なお、ゴバン目試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示す。

【0070】〔比較例1〜3〕実施例1〜7と同様にして表1に示す配合（配合の単位は重量部である）で共重合体溶液とその他の配合物にECAを加えて室温で均一に混合、溶解させ、初期粘度が15〜20センチポアズ（25℃）の溶液を作成した。得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させて、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果（残存数/100）を表2に、および光線透過率試験結果（400〜800nm）を表3に示す。

【0071】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
共重合樹脂溶液A-1	300	300			150	300	150			
共重合樹脂溶液A-2			300							
共重合樹脂溶液A-3				300						
共重合樹脂溶液D-1					150		150	300	300	300
共重合樹脂溶液E-1						200	200			200
無水トリメリット酸	30	30	30	30	30	20	20	30	30	20
2E4MZ-CN		1	1						1	1
SH6040	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

2E4MZ-CN: 1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール

SH6040: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【0072】

【表2】

	硬化直後	PCT	NMP	NaOH	HCl
		処理後	処理後	処理後	処理後
実施例1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 5	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 6	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
” 7	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比較例1	100/100	0/100	100/100	膜が溶解	100/100
” 2	100/100	10/100	100/100	0/100	100/100
” 3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

【0073】

【表3】

	硬化直後	PCT	NMP	NaOH	HCl
		処理後	処理後	処理後	処理後
実施例 1	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 2	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 3	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 4	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 5	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 6	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
ゝ 7	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
比較例 1	95%以上	50%以下	80%	——	95%以上
ゝ 2	95%以上	80%	95%以上	80%	95%以上
ゝ 3	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上

【0074】また実施例1～7および比較例1～3で作成した溶液の室温（25℃）保存時の粘度変化を初期粘度を1.0として表4に示す。

【0075】
【表4】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
経 日 変 化	初期粘度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	5 日	1.01	1.06	1.06	1.13	1.20	1.01	1.07	1.42	2.00	1.45
	10 日	1.03	1.16	1.18	1.39	1.27	1.02	1.20	2.01		2.03
	15 日	1.04	1.35	1.37	1.66	1.61	1.03	1.43			
	20 日	1.05	1.54	1.56	1.92	1.75	1.05	1.61	ゲル化	ゲル化	ゲル化
	25 日	1.08	1.68	1.70	2.29	1.92	1.07	1.87	化		化
	30 日	1.11	1.90	2.00	2.73	2.28	1.09	2.09			

【0076】〔実施例8〕実施例1～7で調製した組成物溶液を一般的に知られている方法で作成したカラーフィルタ基板上に塗布した後、加熱硬化して保護膜を形成し、保護膜付きカラーフィルタの特性を調べた。

【0077】カラーフィルタ基材は透明ガラス基板上にゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルタがついた基材を作製した（ストライプ幅100μm）。この基材の表面凹凸を触針式膜厚計（日本真空技

術社製；商品名；Dektak3ST）によって測定した結果、1.0μmであった。

【0078】次に、このカラーフィルタ基板上に前記組成物溶液を700rpmで回転塗布し、200℃で1時間乾燥することにより保護膜層を形成した。このようにして作製された保護膜付きカラーフィルタ上に、インジウムチンオキシド（ITO）を常法に従い蒸着した後、フォトリソグラフィーによりパターンニングした。このITOのパターンを有するカラーフィルタを、光学顕

微鏡で詳細に観察した結果、カラーフィルタや保護膜にシワやクラック等は全く認められず、カラーフィルタと保護膜、ITOと保護膜との密着性も表5に示すように良好であった。

【0079】〔比較例4〕比較例1～3で調製した組成

物溶液を用いた以外は実施例8と全く同様にしてカラーフィルタ基材への適性を調べた。結果を表5に示す。

【0080】

【表5】

	ITO蒸着後の ¹⁾ シワ、クラックの発生	カラーフィルタ、ITO ²⁾ との密着性
実施例 1	△	○
” 2	○	○
” 3	○	○
” 4	○	△
” 5	○	○
” 6	△	○
” 7	○	○
比較例 1	○	×
” 2	○	×
” 3	○	○

1)異常のないものを○、部分的に軽微なシワ、クラックが発生したものを△、全面にシワ、クラックが発生したものを×とした。

2)ゴバン目試験により、剥がれないものを○、部分的に剥がれるものを△、完全に剥がれたものを×とした。

【0081】

【発明の効果】本発明の硬化塗膜用樹脂組成物は、保存安定性に優れ、この樹脂組成物を用いて形成される塗膜は平滑性、透明性、接着性、耐湿性、耐薬品性、耐熱性、耐傷性等に極めて優れている。また本発明のカラー

フィルタ保護膜は、前記硬化塗膜用樹脂組成物を用いて形成され、前記樹脂組成物から形成される塗膜と同様の優れた特性を有し、これにより優れた特性を備えたカラーフィルタおよび液晶表示素子を得ることができる。